Über Kupferoxyd-Alkaliverbindungen der Weinsäuren.

Ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Fehlingschen Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 14. Oktober 1899

von

Erich Seitz

aus Elbing.

MÜNCHEN.

Druck von Ferdinand Brück & Söhne, Wien, III.

Über Kupferoxyd-Alkaliverbindungen der Weinsäuren.

Ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Fehlingschen Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 14. Oktober 1899

von

Erich Seitz

aus Elbing.

ACAD. LUDWIL MAX. BIBL.

MÜNCHEN.

Druck von Ferdinand Brück & Söhne, Wien, III.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0160

Dem Andenken meiner teuren Eltern!

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München.

Herrn Dr. Friedrich Bullnheimer danke ich herzlich für die freundliche Ueberlassung des Arbeitsgebietes und rege Teilnahme während der Anfertigung dieser Arbeit.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger bin ich für das jederzeit bezeigte Interesse, sowie für die wohlwollende Förderung meiner Studien zu großem Danke verbunden.

Über Kupferoxyd-Alkaliverbindungen der Weinsäuren.

Ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Fehlingschen Lösung.

Das Vermögen einer großen Anzahl organischer Verbindungen durch ihre Gegenwart die Fällung von Kupferhydroxyd durch Alkali zu verhindern, ist schon oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die sich zum Teil mit der Feststellung des konstanten Mengenverhältnisses zwischen Kupferhydroxyd und dem betreffenden Lösungsmittel[1]), zum Teil mit der Abscheidung und Charakterisierung der fraglichen Verbindungen, beschäftigen. Die in letzter Hinsicht mitgeteilten Arbeiten sind spärlich. Fresenius[2]) beschrieb zuerst einen amorphen, blauen, durch Verdunsten einer Lösung von Kupferracemat in Kalilauge enthaltenen Körper, Werther[3]) eine ganze Reihe ähnlicher Verbindungen, die er in zwei Klassen einteilte. Luff[4]) gelang die Abscheidung eines kristallisierten Kupferkaliumcitrates und Bullnheimer[5]) die Darstellung von einheitlichen Kupfer-Alkali-Glycerin-Verbindungen. Die vorliegende Arbeit machte es sich zur Aufgabe, über die Konstitution des in der Fehlingschen Lösung enthaltenen blauen Körpers Aufklärung zu schaffen. Gelegentlich dieser Versuche wurde das Vorhandensein mehrerer Klassen von Kupferoxyd-Alkali-Verbindungen der Rechtsweinsäure, sowie der ebenfalls zur Untersuchung herangezogenen Traubensäure und Linksweinsäure, festgestellt. Diese einzelnen Klassen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung sehr wesentlich von einander durch das Verhältnis von Kupfer zu Alkali und Säure. Die einen konnten betrachtet werden als Alkalitartrate + Kupferhydroxyd, die anderen als die ersteren + basisches Alkalitartrat, die dritten endlich als Alkalitartrat + Kupferhydroxyd + basisches Kupfertartrat.

A. Kupferoxyd — Alkalimonotartrate.

Man erhielt diese Verbindungen entweder durch Auflösung von Kupfertartrat, bezw. -racemat in überschüssiger, 40 %iger Alkalilauge bei Vermeidung einer über 50° hinausgehenden Erwärmung oder durch etwa einstündiges Digerieren einer konzentrierten, neutralen Alkalitartratlösung mit der berechneten

[1]) Hofmeister Annalen 189, 27.
[2]) Jahresbericht 1842, 336.
[3]) Jahresbericht 1844, 432.
[4]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen XXI, 1898.
[5]) Berichte 31, 1453.

Menge reinem Kupferhydroxyd[6]) bei mäßiger Wärme auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln. In beiden Fällen wurde die noch warme, klare, tiefblaue Lösung mit so viel einer Mischung aus gleichen Teilen Methyl- und Aethylalkohol vermischt, daß eine eintretende Trübung eben noch verschwand, darauf in den Exsiccator über Aetzkali gestellt, oder aber es wurde die erkaltete Lösung mit viel Alkohol vorsichtig überschüttet. Auf diese Weise bekam man in meist kurzer Zeit den betreffenden Körper in Form kleiner, blauer, wohlausgebildeter Kristalle; eine Fällung mit Alkohol erwies sich als unzweckmäßig, da das Salz dann amorph und mit wechselndem Wassergehalt ausfiel. Von der Rechts- und Linksweinsäure wurden nur die Natriumverbindungen wegen der großen Zersetzlichkeit der anderen Alkalisalze erhalten, die Racemate erwiesen sich durchweg beständiger und leichter darstellbar. In Wasser waren alle Salze mehr oder weniger leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Die wässerige, alkalisch reagierende Lösung zersetzte sich ziemlich rasch, besonders beim Erwärmen, bei Gegenwart von überschüssigem, kaustischem oder kohlensaurem Alkali, im Licht oder an der Luft unter Abscheidung von Kupferoxyd und Oxydul. Salze dieser Klasse sind deshalb nicht als in der Fehlingschen Lösung enthalten anzusehen.

1. Kupferoxyd — Natriummonotartrat.

Aus Kupfertartrat und überschüssiger, karbonatfreier Natronlauge nach dem eben beschriebenen Verfahren. Kleine, hellblaue, fettglänzende Kristalle, welche dem monoklinen System anzugehören schienen. Zur Reinigung derselben wurde, wie auch bei den nachstehenden Salzen folgender Weg mit Vorteil eingeschlagen: Nach dem Abgießen der überstehenden alkoholischen Lösung wurden die Kristalle in einem Erlenmeyer-Kolben zunächst mit stark verdünntem Alkohol durch anhaltendes Schütteln gewaschen, dann erst mit 96% und zuletzt mit absolutem Alkohol[7]) solange behandelt, als dieser noch alkalisch reagierte. Hierauf brachte man das Salz auf Fließpapier und trocknete es rasch im Vakuum über Aetzkali. Die Analyse wurde immer in der Weise ausgeführt, daß man das Kupfer aus der mit Salzsäure ausgesäuerten Lösung mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid fällte und im Roseschen Tiegel als Sulfür zur Wägung brachte. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, die

[6]) Das zu diesen Arbeiten benötigte Kupferhydroxyd wurde durch Zersetzen des aus heißer Kupfersulfatlösung mit Ammoniak gefällten basischen Sulfates mittels kalter, konzentrierter Kalilauge und Dekantieren, dargestellt.

[7]) Bringt man sofort starken Alkohol auf die noch von der Mutterlauge benetzten Kristalle, so werden sie meist klebrig und sind schwer trocken zu erhalten.

Weinsäure durch schwaches Glühen im Platintiegel zerstört und das Alkali nach Zusatz von Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung, nachdem die Substanz zuvor mit Bleichromat und Kaliumdichromat gemengt war, als Kohlensäure und Wasser ermittelt. Die Kristallwasserbestimmung ließ sich am besten bei allen Salzen in sogenannten Trockenenten, durch die ein kohlensäurefreier Luftstrom hindurchgesaugt wurde, bei 105°—120° im Glycerinbad ausführen. Hiebei trat des öfteren die Erscheinung zutage, daß auch bei andauerndem Erhitzen nicht alles Wasser entwich, sondern, ähnlich dem Kupfersulfat, meist ein Mol. hartnäckig festgehalten wurde, auch bei einer Temperatur, die sich schließlich ohne eine tiefgreifende Zersetzung des Körpers nicht steigern ließ.

Die Analyse des Kupferoxyd-Natriumtartrates sprach für die Zusammensetzung: $CuNa_2C_4H_2O_6 + 2\,H_2O$.

0·4544 g Substanz, vakuumtrocken, ergaben 0·1227 g Cu_2S und 0·2200 g SO_4Na_2; 0·3708 g Substanz: 0·2268 g CO_2 und 0·0895 g H_2O; 0·4288 g Substanz erlitten beim Erhitzen auf 130° einen Gewichtsverlust von 0·0516 g H_2O.

Hieraus ergibt sich:

Gef. Cu 21·58 Na 15·69 C 16·69 H 2·68
Ber. Cu 21·65 Na 15·80 C 16·49 H 2·06

Kristallwasser gefunden 11·71, berechnet für 2 H_2O 12·36. Bei 105° entwich nur ein Mol. Wasser, welches im Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde, das zweite erst bei längerem Erhitzen auf 130°. Hiebei färbte sich das Salz olivgrün, löste sich in diesem Zustande in Wasser klar und mit grasgrüner Farbe, die im Verlauf zweier Tage, schneller beim Erwärmen, wieder ins Hellblaue umschlug. Erhitzt man das Salz im trockenen Zustande stärker, so bläht es sich auf und verkohlt schließlich, wobei das Kupfer zu Oxydul, bezw. bis zu Metall reduziert wird.

Das entsprechende Linkstartrat wurde in genau derselben Weise erhalten und verhält sich dem vorstehenden Rechtstartrat durchaus ähnlich. Ein Natriumkupfermonoracemat von der Zusammensetzung: $CuNa_2C_4H_2O_6 . 4\,H_2O$ ist bereits von Werther[8]) dargestellt und beschrieben worden.

2. Kupferoxyd — Kaliummonoracemat.

Dieses Salz wurde in Form kleiner, blauer, glänzender Kristalle in derselben Weise wie die oben beschriebene Natriumverbindung dargestellt. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung: $CuK_2C_4H_2O_6 + 3\,H_2O$.

0·7142 g Substanz gaben 0·1657 g Cu_2S
„ „ „ 0·3653 „ SO_4K_2

[8]) Annalen 52, 301.

0·4394 g Substanz gaben 0·2237 „ CO_2
„ „ „ 0·0952 „ H_2O.
Gef. Cu 18·53 K 22·92 C 13·88 H 2·40
Ber. Cu 18·62 K 22·87 C 14·07 H 2·34

Kristallwasser bei 120° gefunden 15·26, berechnet 15·83. Dieses Salz besaß, abgesehen von einer etwas geringeren Löslichkeit in Wasser, ganz die Eigenschaften der Natriumverbindung.

Alle Versuche, die entsprechenden Rechts- und Linkskaliumtartrate darzustellen, scheiterten an der großen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen. Das Racemat hielt sich, vor Licht geschützt, über Aetzkali längere Zeit unverändert, dann trat allmählich geringe Zersetzung unter Abscheidung von Kupferhydroxydul ein.

3. Kupferoxyd — Lithiummonoracemat.

Aus neutralem Lithiumracemat und der berechneten Menge frischem Kupferhydroxyd wurde durch Digerieren bei mäßiger Wärme eine tiefblaue Lösung erhalten, aus welcher nach vorsichtigem Sättigen mit so viel Methylalkohol, daß eine eintretende Trübung eben noch verschwand, innerhalb eines Tages sehr schöne, kleine, seidenglänzende Kristalle von himmelblauer Farbe ausfielen. Die Analyse entsprach der Formel: $CuLi_2C_4H_2O_6 + 4H_2O$.

0·2974 g Substanz gaben 0·0810 g Cu_2S
0·2974 „ „ „ 0·1126 „ Li_2SO_4
0·1202 „ „ „ 0·0722 „ CO_2
0·1202 „ „ „ 0·0417 „ H_2O.
Gef. Cu 21·79, Li 4·82, C 16·38, H 3·85
Ber. Cu 21·53, Li 4·74, C 16·27, H 3·39.

Kristallwasser berechnet 24·40, gefunden wurde bei andauerndem Erhitzen im Glyzerinbad auf 120° nur 17·73%, entsprechend drei Molekülen. Dieses Salz hatte die Eigenschaft ein Mol. Wasser besonders hartnäckig festzuhalten bis auf eine Temperatur, welche die Substanz nicht ohne teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Kupferoxydul vertrug. Auch hier gelang es nicht entsprechende Rechts- und Links-Lithiumtartrate von konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

B. Kupferoxyd — Alkaliditartrate.

Die zu dieser Klasse gehörigen Salze entstehen immer, wenn man Kupferhydroxyd mit überschüssigem Alkalitartrat bei Gegenwart von Alkalilauge zummenbringt, oder auch aus Kupfertartrat, Alkalitartrat und Alkalihydroxyd. Sie unterscheiden sich von den vorhergenannten wesentlich durch ihre Zusammensetzung und dadurch, daß die wässerige Lösung beim Kochen mit Alkali

beständig ist. Dahin gehört, da alle Bedingungen zu seiner Bildung vorhanden, der blaue Körper der Fehlingschen Lösung.

1. Kupferoxyd — Natriumditartrat.

12 g Weinsäure, 16 g Aetznatron, 9 g Kupferhydroxyd und 30 cm^3 Wasser wurden gemischt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, darauf die entstandene dunkelblaue Lösung noch warm durch ein kleines Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrate gab man 120 cm^3 Alkohol (96-prozentig), schüttelte kurze Zeit und ließ dann so lange stehen, bis sich zwei Schichten gebildet hatten. Die oben stehende Flüssigkeit, welche zum größten Teil aus wasserhaltigem Alkohol und Aetznatron bestand, wurde tunlichst abgegossen, die untere dickflüssige Schicht in einem mit Aetzkali beschickten Exsiccator der Kristallisation überlassen. Nach etwa zwei Tagen hatte sich die gewünschte Verbindung entweder in einzelnen Kristallen oder in Form eines Kristallbreies abgeschieden. Die Kristalle wurden durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser von der anhaftenden Mutterlauge befreit, in möglichst wenig warmem Wasser wieder aufgelöst und nochmals über Aetzkali kristallisieren gelassen. Man erhielt so schön ausgebildete, in der Farbe dem Kupfervitriol ähnliche Kristalle, welche dem monoklinen System angehörten. Der Körper hielt sich in wohlverschlossenen Gefäßen einige Tage unverändert, bald aber wurden die Kristalle feucht, klebten zusammen und nahmen einen Stich ins Grüne an. Löste man sie in diesem Zustande in Wasser, so schied die Lösung nicht unerhebliche Mengen von gelbem Kupferhydroxydul ab. Ueber Aetzkali verloren die Kristalle einen Teil ihres Wassers, bei vorsichtigem Erhitzen entwich ohne Zersetzung alles Kristallwasser, stärker erhitzt erfolgte unter starkem Aufblähen und Verbreiten eines karamelartigen Geruches rasch Zersetzung. In Wasser war das Salz leicht und mit stark alkalischer Reaktion, in Alkohol unlöslich.

Die Analyse wurde in genau derselben Weise wie bei den vorher beschriebenen Verbindungen ausgeführt. Die Wasserbestimmung geschah durch Erhitzen auf 140° im entsprechend gereinigten Luftstrom und Ermittlung des Gewichtsverlustes der Substanz einerseits und Bestimmung der Gewichtszunahme eines vorgelegten Chlorkalziumrohres anderseits. Das Ergebnis der Analyse entsprach der Formel: $C_8H_4O_{12}CuNa_6 + 13H_2O =$ $= C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13H_2O$.

Ber. C 13·19, H 4·13, Cu 8·72, Na 18·97

Gef. C 13·17, H 4·11, 4·64, Cu 8·66, 8·70, Na 18·51.

Kristallwasser berechnet für 13 Mol. = 32·19, gefunden 32·04, 32·45.

Bei Verwendung von Traubensäure, bezw. Linksweinsäure an Stelle von Rechtsweinsäure, wurden durchaus analoge Verbin-

dungen erhalten. Diejenigen der Traubensäure waren besonders durch große Kristallisationsfähigkeit und relativ hohe Beständigkeit gegenüber den r- und l-Tartraten ausgezeichnet. Während die Lösung der beiden letzteren sehr zur Selbstoxydation neigte, wurde ein ähnliches Verhalten bei den Racematen nur in ganz vereinzelten Fällen beobachtet. Ein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Salze der einzelnen Säuren wurde nicht aufgefunden.

2. Kupferoxyd — Kaliumditartrat.

Das Kaliumsalz konnte zwar ebenso wie das Natriumsalz dargestellt werden, da jedoch hiebei gewöhnlich ein unreineres Produkt resultierte, so bediente man sich besser der nachstehenden Methode: 12 g Kaliumtartrat, 5 g Kupferhydroxyd, 8 g Aetzkali und 25 cm^3 Wasser wurden einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, heiß durch ein Faltenfilter filtriert und in den Exsiccator über Aetzkali gebracht. Nach Verlauf von mehreren Tagen hatte sich an der Oberfläche der Lösung eine Kristallkruste gebildet, welche bald zu Boden fiel, worauf von neuem Kristallbildung erfolgte. Die Krusten wurden vorsichtig aus der Mutterlauge herausgehoben, mit Wasser gut abgespritzt (es hatte sich meist etwas Kupferoxydul auf denselben abgelagert), mit verdünntem Alkohol gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Umkristallisieren war zwecklos, da sich hiebei neue Mengen von Kupferoxydul abschieden.

Die Kristalle des Kaliumsalzes unterschieden sich von denen der Natriumverbindung — abgesehen von der Form — durch ihre größere Härte und bedeutend dunklere Färbung. Letztere näherte sich sehr dem Lasurblau der ammoniakalischen Kupferlösung.

Die Analyse, ausgeführt wie beim Natriumsalz, ergab: $C_8H_4O_{12}CuK_6 + 8H_2O = C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8H_2O$.

Ber. C 13·08, H 2·72, Cu 8·65, K 31·90

Gef. C 13·09, H 3·05, Cu 8·63, K 31·52.

Kristallwasser berechnet für 3 Moleküle = 19·63, gefunden 19·02.

Die entsprechenden Racemate und Linkstartrate sind durchaus analog und gilt für sie das beim Natriumsalz Gesagte.

3. Kupferoxyd — Kaliumnatriumditartrate.

11 g Seignettesalz wurden in 25 cm^3 heißen Wassers gelöst, 5 g Kupferhydroxyd, 3·5 g Aetzkali und 2·5 g Aetznatron hinzugegeben und nach kurzem Erwärmen filtriert. Die klare, tiefblaue Lösung wurde im Exsiccator über Aetzkali der Kristallisation überlassen. Gewöhnlich erhielt man so Kristalle von der unter a angegebenen Zusammensetzung, welche sich in Größe und Farbe nur wenig vom Natriumsalz unterschieden. Bisweilen

jedoch entstanden einzelne, sehr schön ausgebildete Kristalle (b), welche größer sind (bis 1 cm im Durchmesser) und ein lebhafteres Blau besitzen, als das Natriumsalz und das Kaliumnatriumsalz a.

a) $C_8H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11H_2O$.

Ber. C 13·27, H 3·59, Cu 8·78

Gef. C 13·36, 13·43, H 3·80, 3·67, Cu 8·70, 9·17.

Ber. K 10·77, Na 12·55

Gef. K 11·09, 10·51, Na 12·02, 12·41.

Bei diesem Salze konnte das Kristallwasser nicht vollständig durch Erhitzen ausgetrieben werden. Bei 100° gingen 6 Mol. Wasser fort, bei 130° 9 Mol. (22·6%), bei stärkerem Erhitzen trat teilweise Zersetzung ein.

Die Bestimmung der Alkalien geschah in der Weise, daß die Summe der Sulfate bestimmt und aus der darin gefundenen Schwefelsäure Kalium und Natrium berechnet wurde.

b) $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$.

Ber. C 12·96, H 3·51, K 15·79, Na 9·31, Cu 8·56

Gef. C 13·17, H 4·20, K 15·56, Na 8·84, Cu 8·82.

Hier wurden Kalium und Natrium zusammen als Sulfate gewogen, dann Kalium nach Entfernung der Schwefelsäure als Kaliumplatinchlorid gefällt und gewogen.

Das Kaliumnatriumsalz b konnte auch auf einem anderen Wege erhalten werden, einer Darstellungsweise, die sich für die vorherbeschriebenen Körper dieser Klasse ebenfalls recht gut eignet. Eine Lösung von 11·5 g Seignettesalz, 13·5 g Kupfertartrat, 3·5 g Aetzkali und 2·5 g Aetznatron in 25 cm³ Wasser wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit so viel einer Mischung aus gleichen Teilen Methyl- und Aethylalkohol versetzt, daß sie eben noch klar blieb, und in einen kühlen Raum gebracht. Innerhalb einer Stunde schieden sich kleine, blaue Kristalle in reichlicher Menge am Boden des Gefäßes ab. Man wusch dieselben so lange mit Alkohol, bis letzterer nicht mehr alkalisch reagierte, trocknete sie zwischen Fließpapier und schließlich über Aetzkali.

Ber. C 12·96, H 3·51, K 15·79, Na 9·31, Cu 8·56.

Gef. C 13·11, H 4·01, K 16·09, Na 8·97, Cu 8·54.

Kristallwasser berechnet für 11 Mol. = 26·71, gefunden 26·45.

Die Alkalibestimmung wurde wie bei Salz a ausgeführt. Die Wasserbestimmung gelang nur dann gut, wenn die Kristalle sehr sorgfältig von anhaftendem Alkali durch wiederholtes Abwaschen mit Alkohol befreit wurden, andernfalls wurde bis zu 5% Wasser zurückgehalten. Auch die Haltbarkeit der sämtlichen bisher genannten Kupferoxyd-Tartrate und Racemate wird durch Spuren anhaftender Mutterlauge sehr beeinflußt.

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte durch Herrn Dr. W. O. Rabe (Mineralogisches Institut der Universität München)

das letztbeschriebene Salz — $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$ — einer eingehenden kristallographischen Messung unterziehen zu lassen, wobei folgendes ermittelt wurde:

Die Kristalle sind monoklin-sphenoïdal, das Achsenverhältnis ist: a : b : c = 1·29 : 1 : 0·84, der Winkel $\beta = 100^0\,30'$. Es tritt auf eine Kombination von m (110), r (101), s (101), q'(011, q (011).

	Beobachtet	Berechnet
m : m = (110) : (110) =	85° . . .	80° 48'
r : m = (101) : (110) =	64° 5' . . .	—
q : m = (011) : (110) =	54° 30' . . .	—
r : q = (101) : (011) =	49° 30' . . .	—
s : m = (101) : (110) =	109° 20' . . .	107° 36'
r : s = (101) : (101) =	73° 30' . . .	70° 54'
s : q = (101) : (011) =	54° 30' . . .	53° 30'

Durch m eine Achse schief sichtbar. Spaltbarkeit keine deutliche. Da die Verbindung während des Messens Feuchtigkeit anzog, gaben die Flächen fast durchgehend schlechte Reflexe.

Die beiden Kupferoxyd-Kaliumnatriumditartrate sind als die Träger der blauen Farbe der Fehlingschen Lösung zu betrachten.

Es wurden auch hier die entsprechenden Racemate und l-Tartrate dargestellt und gefunden, daß dieselben in ihrer Zusammensetzung und in den wesentlichsten Eigenschaften mit den analogen r-Tartraten vollkommen übereinstimmten.

C. Kupferoxyd — Alkalitartrate + + basisches Kupfertartrat.

Die zu dieser Klasse gehörigen kupferreichsten Salze entstehen, wenn man Kupfertartrat bis zur genau neutralen Reaktion mit Alkalikarbonat oder Alkalihydroxyd behandelt, wobei im ersteren Falle Kohlensäure entweicht. Es entstehen so Lösungen, deren Farbe aber durchaus verschieden ist von derjenigen der früher beschriebenen Salze, und mehr einen Stich ins Blaugrüne besitzen. Eine solche Lösung neigt ziemlich stark zur Selbstoxydation und ist schwer zum Kristallisieren zu bringen. Alkohol fällt den betreffenden Körper vollkommen in Gestalt hellblauer Flocken aus, indes amorph und immer von Alkalitartrat, das bei der Reaktion entsteht, begleitet. Trotz vieler Versuche gelang es hier nicht, reine, einheitliche Körper zu erhalten. Werther[9]) schreibt einem solchen Salz, das er durch Eintragen von Kupfertartrat in siedend heiße Sodalösung und nachheriges Fällen mit Alkohol dargestellt hatte, die Formel: $C_4H_4O_6Na_2 + C_4H_4O_6Cu + + 2Cu(OH)_2 + 7H_2O = Cu_2C_4H_2O_6 + CuNa_2C_4H_2O_6 + 7H_2O$ zu, und in jüngster Zeit machten Masson und Steele[10]) Mitteilung über

[9]) Jahresbericht 1844, 432.
[10]) Journal chem. Soc. London 75, 725.

eine Reihe ähnlicher Verbindungen, die sie erhielten z. B. aus 4 Molekülen Kupfertartrat und 5 Molekülen Kaliumhydroxyd durch Fällen mit Alkohol. Auf Grund ihrer Analysen geben sie beispielsweise folgende Zusammensetzung an: $K_3C_{12}H_9Cu_4O_{19} + 4H_2O$. Sie bezeichnen diese Salze irrtümlicherweise als die blauen Körper der Fehlingschen Lösung. Daß dies nicht zutrifft, ersieht man schon aus der Farbe einer solchen neutralen Lösung, welche, wie bereits bemerkt, einen deutlichen Stich ins Grüne aufweist. Ein Zusatz von Alkalilauge ruft auch sofort einen bedeutenden Farbenumschlag ins Tiefblaue hervor, wobei ein Salz der Klasse a entsteht.

Besonders charakteristisch ist noch der Umstand, daß die neutralen Lösungen der zur Klasse C gehörenden Verbindungen zum Unterschiede von allen anderen, bisher beschriebenen, durch Kohlensäure nicht zerlegt werden.

Kupferoxyd — Ammoniumtartrate.

Wie vorauszusehen, waren die Ammoniumverbindungen nicht den beschriebenen Alkalisalzen gleich zusammengesetzt, weil hier noch die besondere Wirkung zwischen Kupferoxyd und Ammoniak zum Ausdrucke kam.

1. Cupritetrammoniumtartrat.

$C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2\,H_2O$.

Man löste weinsaures Kupfer in überschüssigem konzentriertem Ammoniak auf und gab zu der von selbst heißgewordenen Lösung wenig Alkohol hinzu, so daß keine bleibende Trübung entstand. Nach kurzem Stehen im Eisschrank begann die Kristallisation. Der Körper stellte tiefblaue, luftbeständige, fettglänzende Schuppen dar, die sich leicht in Wasser lösten. Die Analyse ergab: $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2\,H_2O$.

Ber. C 15·23 H 0·35 NH_3 21·58 Cu 20·15 H_2O 11·42
Gef. C 15·71 H 0·52 NH_3 21·39 Cu 19·93 H_2O 10·99.

Da beim Erhitzen außer Wasser auch ein Teil des Ammoniak mit entwich, so wurde die Wasserbestimmung in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde in einem langsam darüber geleiteten Strome entsprechend gereinigter Luft erhitzt, das entweichende Wasser samt Ammoniak aufgefangen (ein Absorptionsgefäß mit titrierter Schwefelsäure, ein zweites mit Chlorcalcium gefüllt) und gewogen. Nachdem die Ammoniakmenge durch Titration ermittelt war, wurde deren Gewicht von der Gasamtgewichtszunahme der beiden Vorlagen abgezogen.

Daß hier ein Tartrat des Radikals „Cupritetrammonium" vorliegt, geht sowohl aus der intensiv blauen Färbung, als auch daraus hervor, daß diese Verbindung noch ein zweites Molekül Kupferhydroxyd aufzunehmen vermag und so das nachstehende basische Cupritetrammoniumtartrat bildet.

2. Kupferoxyd — Cupritetrammoniumtartrat.

$C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$.

5 g Ammoniumtartrat, 6 g Kupferhydroxyd, 25 ccm Wasser und einige cm³ Ammoniak mischte man, ohne dabei zu erwärmen und ließ zwei bis drei Stunden stehen. Hierauf filtrierte man ab, gab eine Mischung von Methylalkohol und Ammoniak hinzu, so daß die Lösung eben trübe zu werden begann, und stellte die Mischung in die Kälte. Es schieden sich bald kleine, lasurblaue Kriställchen aus, die unter dem Mikroskop rautenförmige Gestalt zeigten. Man sammelte diesen Kristallbrei auf einem Filter und wusch ihn mit einer Mischung von Methylalkohol und Ammoniak aus. Dann wurde zuerst zwischen Fließpapier, schließlich im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet. Ausbeute 8 g.

Aus der Analyse erfolgte die Zusammensetzung:

$C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$

Ber. C 14·07 H 4·10 Cu 37·24 NH_3 19·94

Gef. C 13·53 H 4·38 Cu 37·02 NH_3 20·02.

Die Verbindung besaß die Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung, sie löste sich leicht im Wasser, besonders nach Zusatz von etwas Ammoniak. Beim Erhitzen im Rohr entwich erst dann Ammoniak, wenn eine tiefergehende Zersetzung begann.

Betrachtungen über die innere Konstitution der Kupferalkalitartrate.

Kupferhydroxyd wird von den neutralen Alkalisalzen der Oxysäuren aufgelöst und zwar immer in einem der Anzahl der vorhandenen alkoholischen Hydroxylgruppen entsprechenden Mengenverhältnis; Weinsäure beispielsweise löst 1 Mol., Aepfelsäure und Zitronensäure je ½ Mol. Hieraus darf gefolgert werden, daß das Kupfer mit eben diesen alkoholischen Hydroxylgruppen in Reaktion tritt. Nun kommt aber dieses Lösungsvermögen erst zum Ausdruck, wenn Alkali zugegen ist, mehrwertige Alkohole, wie Glycerin allein, lösen Kupferhydroxyd nicht. Dieses Verhalten, sowie die auffallende Tatsache, daß aus diesen blauen Lösungen durch Alkali kein Kupferhydrat gefällt wird, dürfte darin ihre Erklärung finden, daß der Ersatz des Wasserstoffes in den alkoholischen Hydroxylgruppen durch Kupfer neue Verbindungen liefert, die man als komplexe Säuren — Kupferoxydsäuren — bezeichnen könnte. In der Tat haben Masson & Steele[11]) durch elektrolytische Versuche nachgewiesen, daß in der Kupferoxyd-Alkalitartratlösung elektronegatives Kupfer wirklich vorhanden ist. Die zuerst in vorliegender Arbeit beschriebenen Alkalisalze würden sich demnach ableiten

[11]) Journ. chem. Soc. London 75, 72.

von einer Säure: COOH-CHO-Cu-OHC-COOH. Alle Versuche nun, eine solche Säure frei zu erhalten, verliefen resultatlos, indem immer, wenn man ein Salz mit der berechneten Menge Säure zerlegte, das Kupfer an die Carboxylgruppen wanderte unter Bildung von Kupfertartrat.

Bei den Salzen der Klasse B, den Kupferoxyd-Alkaliditartraten, fällt es eigentümlich auf, daß auf 2 Mol. Weinsäure und 1 Mol. Kupfer 6 Mol. Alkali kommen. Es vereinigt sich also ein Mol. weinsaures Kupferoxyd-Alkali mit einem zweiten Mol. Weinsäure, in welcher 4 Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind.

Es wurden Versuche angestellt, ob dieses Verhalten den Weinsäuren allein charakteristisch ist, oder ob auch andere Oxysäuren sich ähnlich verhalten. Zu diesem Zwecke wurde mit Zitronensäure gearbeitet, von der Luff[12]) ein der Klasse A in vorliegender Arbeit ganz analoges Kupferoxyd-Kaliumcitrat: $C_6H_8O_2Cu(COOK)_6.6\,H_2O$ dargestellt und beschrieben hat.

Es wurde nun Kupfercitrat mit der berechneten Menge Kaliumcitrat und überschüssiger Kalilauge, genau so wie beim Kupferoxyd-Kaliumditartrat angegeben, behandelt. Man erhielt schöne dunkelblaue Kristalle, die ebenso analysiert, wie die weinsauren Salze, folgendes Analysenresultat ergaben:

$$C_6H_8O_2Cu(COOK)_6.C_3H_4OK(COOK)_3 + 12\,H_2O.$$

Ber. C 17·49 H 2·93 Cu 5·14 K 31·57

Gef. C 17·56 H 3·02 Cu 5·21 K 31·29.

Kristallwasser berechnet für 12 Mol. = 17·48, gefunden 16·87.

Es tritt also auch hier zu einem Mol. Kupferkaliumcitrat ein Mol. Zitronensäure hinzu, in welchem vier Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind. Auch die anderen Oxysäuren scheinen dieses eigentümliche, sehr charakteristische Verhalten zu teilen. Eine frei existierende komplexe Säure, welche diesen Salzen jedenfalls zu Grunde liegt, konnte auch hier nicht isoliert werden.

Vergleicht man die Salze der drei Klassen von Kupferoxyd-Alkalitartraten miteinander in bezug auf einzelne Reaktionen, so fällt vor allem das Verhalten gegen Kohlensäure auf.

Die neutralen Kupferoxydalkali-Kupfertartratlösungen sind hiebei beständig, während alle anderen unter Bildung von Alkalikarbonat und eines neutralen Salzes zerlegt werden. Leitet man z. B. in die gewöhnliche Fehlingsche Lösung Kohlensäure ein, so beobachtet man sehr bald neben einer Ausscheidung von gelbem Kupferhydroxydul eine starke Trübung und das Ausfallen eines grünen Niederschlages, der sich zum Teil fest an die Wandung des Gefäßes ansetzt und aus einem in Wasser schwer löslichen neutralen Salz der Klasse C zu bestehen

[12]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen XXI, 1898.

scheint. Filtriert man davon ab und erwärmt das klare Filtrat nur wenig auf dem Wasserbade, so erfolgt starke Abscheidung von Kupferoxydul. Es ist dies ein Kriterium zur Beurteilung brauchbarer Fehlingscher Lösungen, denen es an genügend vorhandenem Alkalihydroxyd nicht mangeln darf.

Alle Kupfer-Alkaliverbindungen geben mit Salzen der alkalischen Erden, Erden- und Schwermetalle-Niederschläge, welche alle Nuancierungen in Blau aufweisen und im Wasser meist vollkommen unlöslich sind. So kann man z. B. aus Fehlingscher Lösung alles Kupfer mittels Baryumchloridlösung oder Barytwasser herausfällen; der hiebei entstehende Körper, ein Kupferbaryumtartrat, sieht violett aus und ist beim Kochen mit Wasser beständig. Da alle diese Niederschläge nur sehr unrein zu erhalten waren, amorph ausfielen, und sich durch Wasserunlöslichkeit und große Zersetzlichkeit auszeichneten, so mußte von ihrer näheren Untersuchung Abstand genommen werden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß eine Reihe von Versuchen sich damit beschäftigte, das Kupfer, welches in diesen Verbindungen eine so charakteristische Rolle spielt, mit einem anderen Metall zu vertauschen. Hiebei hat sich herausgestellt, daß Kobalt und Nickel sich dem Kupfer noch am ähnlichsten verhielten. Kobalttartrat löst sich mit derselben blauen Farbe in kaustischem Alkali wie Kupfertartrat, und durch Auflösen von weinsaurem Nickel in starkem Ammoniak und Zusatz von wenig alkoholischem Ammoniak, wurden prächtige blaue Nadeln von der Zusammensetzung $NiC_4H_4O_6 + 4\,NH_3$ erhalten. Dieselben unterschieden sich aber von ähnlichen Kupferammoniumtartraten sehr wesentlich dadurch, daß sie schon bei kurzem Liegen an der Luft alles Ammoniak verloren.